

DIE BILDUNG EINES AZOMETHIN-IMINS BEI DER
UMSETZUNG VON AZODIBENZOYL MIT DIPHENYLKETEN¹⁾

J.Markert²⁾ und E.Fahr

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received in Germany 19 December 1969; received in UK for publication 26 January 1970)

Die Umsetzung von α,α' -Dicarbonyl-azoverbindungen wie Azodicarbonsäureester, Azodibenzoyl u.ä. mit Diphenylketen ist wiederholt untersucht worden, ohne daß die Struktur der dabei entstehenden Reaktionsprodukte sicher geklärt werden konnte³⁾. Wir konnten nun zeigen, daß bei der Umsetzung von Azodibenzoyl mit Diphenylketen primär das Azomethin-imin (1a) gebildet wird.

Gibt man äquimol. benzolische Lösungen von Azodibenzoyl und Diphenylketen bei Raumtemperatur unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß zusammen, so verbleibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. ein Öl, in dem das Azomethin-imin (1a) auf folgendem Wege nachgewiesen wurde:

1) Bereits beim Stehen des Öls an der Luft bildet sich die Hydrazoverbindung (2a)⁴⁾ ($F_p = 131-132^\circ\text{C}$, IR(KBr): 3240(NH), 1725(O-CO-C₆H₅), 1700(Schulter, (C₆H₅)₂C-CO-NH), 1660 cm⁻¹(C₆H₅-CO-NH); NMR(CDCl₃): $\tau_A = 0.28$, $\tau_B = 0.62$ (NH, $J_{AB} = 5\text{Hz}$), 1.89 -2.90(Aromaten); Ausbeute an (2a) beim Überschichten mit Wasser 77%). (2a) geht beim Kochen unter Rückfluß mit Dioxan/2n HCl (10:1) in das bekannte⁵⁾ Benzilsäure-Derivat (3a) (IR(KBr): 3390 (OH), 3280(NH), 1698 und 1665 cm⁻¹(C=O); Ausbeute 43%) über. (2a) läßt sich durch Umsetzen von (3a) mit Benzoylchlorid darstellen (Zusammengenommen von 0.8 mmol (3a), 3ml Pyridin und

1.0 mMol Benzoylchlorid, Ausbeute 9%). Beim Behandeln mit N-Brom-succinimid liefert (2a) die instabile Azoverbindung (4a) ($\lambda_{\max}=485\text{m}\mu$), die bei der Reduktion mit NaBH_4 wieder in (2a) übergeht.

2) Die Umsetzung des Öls mit Phenylisocyanat als Dipolarophil⁶⁾ gibt die Verbindung (5a) (zu 3 mMol Diphenylketen und 3 mMol Phenylisocyanat bei Raumtemperatur 3 mMol Azodibenzoyl in 15 ml absol. Benzol, dann 2 Stdn. Kochen unter Rückfluß; Ausbeute an (5a) 50%, Fp = 183–185°C, IR(KBr): 1788, 1760 und 1715 cm^{-1} (C=O)), deren Struktur der Abbau mit halbkonz. methanolischer Salzsäure zur bekannten Verbindung (6a)⁷⁾ beweist.

3) Die nachträgliche Zugabe von einem weiteren Mol Diphenylketen zum Öl liefert das 2:1-Addukt vom Fp = 161°C, das auch bei der unmittelbaren Umsetzung von Diphenylketen mit Azodibenzoyl im mol. Verhältnis 2:1 entsteht und für das von L.Horner und E.Spietschka⁸⁾ in Anlehnung an C.K.Ingold und S.D.Weaver⁹⁾ die Struktur (9) von A.Jung¹⁰⁾ die Struktur (10) diskutiert worden war. Die Addition von Diphenylketen an das Azomethin-imin (1a) kann formal zu den Verbindungen (7) bzw. (8) führen¹¹⁾. Das IR-Spektrum des 2:1-Addukts vom Fp = 161°C (IR(KBr): 1772 und 1714(C=O), 1668 cm^{-1} (C=C)¹²⁾ beweist, daß diesem die Struktur (7a) zukommt. Beim Erwärmen geht (7a) wieder in das Azomethin-imin (1a) (mit Wasser umgesetzt zu (2a)) und Diphenylketen (IR-spektroskopisch nachgewiesen) über. Kocht man (7a) in Methanol, so erfolgt quantitative Isomerisierung zu Verbindung (8a)(Fp = 198–199°C, IR(KBr): 1754 und 1723 cm^{-1} (C=O)), die wie alle Verbindungen mit zwei C=O-Gruppen an einem N-Atom gegen Basen labil ist. So erfolgt beim Kochen der Dioxan-Lösung mit 2n NaOH Bildung von (11a) (Fp = 240–241°C, Ausbeute 42%, IR(CCl_4): 3405(NH); (KBr): 1748 und 1720 cm^{-1} (C=O)).

p-Dichlor-azodibenzoyl und p-Dimethoxy-azodibenzoyl verhalten sich bei der Umsetzung mit Diphenylketen wie das Azodibenzoyl selbst. Es entstehen Öle, die die Azomethin-imine (1b) und (1c) enthalten. Bei längerem Stehen an der Luft gehen sie in die Hydrazoverbindungen (2b) (Fp = 132–134°C, Ausbeute 94%) bzw. (2c) (Fp = 141–142°C, Ausbeute 75%) über, die sich ebenfalls mit N-Brom-succinimid in die instabilen Azoverbindungen (4b) bzw. (4c) überführen lassen ($\lambda_{\max}$:(4b) 482, (4c) 487 $\text{m}\mu$).

- 1) 4. Mitteilung über "Carbonyl-azo-Verbindungen"; 3. Mitteilung: E.Fahr und H.-D.Rupp, Liebigs Ann.Chem. 712, 100 (1968).
- 2) Dissertation Univ. Würzburg, 1969.
- 3) S. dazu die Übersicht bei E.Fahr und H.Lind, Angew.Chem. 78, 376 (1966); Angew.Chem.Internat.Edit. 5, 372 (1966).
- 4) Die Hydrazoverbindung (2a) ist vermutlich mit dem von Horner und Spietschka⁸⁾ erhaltenen Produkt vom Fp = 133°C identisch, für das die Autoren die Struktur (12) diskutierten.
- 5) Th.Curtius und A.Goldberg, J.prakt.Chem. 95, 199 (1917).
- 6) Vgl. dazu R.Huisgen, R.Grashey, P.Laur und H.Leitermann, Angew.Chem. 72, 416 (1960).
- 7) M.Busch und Ch.Schneider, J.prakt.Chem. 89, 310 (1914), u. zwar S. 321.
- 8) L.Horner und E.Spietschka, Chem.Ber. 89, 2765 (1956).
- 9) C.K.Ingold und S.D.Weaver, J.chem.Soc.(London) 127, 378 (1925).
- 10) A.Jung, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1963.
- 11) S. dazu auch die Ausführungen bei R.Huisgen, B.A.Davis und M.Morikawa, Angew.Chem. 80, 802 (1968).
- 12) S. dazu die IR-spektroskopischen Untersuchungen bei K.H.Keil, Dissertation, Univ. Würzburg 1963, und R.Thiedemann, Dissertation, Univ. Würzburg 1968. Die Zuordnung der Bande bei 1668 cm⁻¹ zu einer C=C-Schwingung beweist weiter die Intensitätsverteilung der drei Banden (relative Intensitäten: (KBr) 1772 (0.9), 1714 (1.0), 1668 (0.6)). Zur Lage der Bande s. auch K.Gulbins und K.Hamann, Chem.Ber. 94, 3287 (1961) sowie H.O.House und V.Kramar, J.org.Chemistry 28, 3362 (1963).

